

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

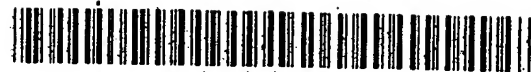
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 199 63 115 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 07 C 67/343
C 07 C 69/74
// B01J 31/02

AI1

②① Aktenzeichen: 199 63 115.8
②② Anmeldetag: 24. 12. 1999
④③ Offenlegungstag: 12. 7. 2001

⑦① Anmelder:
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Harthun, Andreas, Dipl.-Chem. Dr., 53859
Niederkassel, DE; Theis, Christoph, Dipl.-Chem. Dr.,
53859 Niederkassel, DE; Neumann, Manfred,
Dipl.-Chem. Dr., 45770 Marl, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediestern

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediestern aus Malonsäurediestern, 1,2-Dihalogenethan und Alkalicarbonat in Gegenwart einer Mischung aus verfügbarem oder in situ erzeugtem Phasentransferkatalysator und Polyalkenylenglykol bzw. dessen ein- oder zweifach endgruppenverschlossenen, insbesondere endgruppenveretherten Derivaten, wobei man das Molverhältnis von Malonsäurediester : 1,2-Dihalogenethan : Alkalicarbonat gleich 1 : (1 bis 7) : (1 bis 1,4) wählt.

DE 199 63 115 A 1

DE 199 63 115 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediestern aus Malonsäurediestern, 1,2-Dihalogenethan und Alkalicarbonat in Gegenwart einer Mischung aus verfügbarem oder in situ erzeugtem Phasentransferkatalysator und Polyalkylenglykol bzw. dessen ein- oder zweifach endgruppenverschlossenen, insbesondere endgruppenveretherten, Derivaten.

Ein lösemittelfreies Verfahren zur Cycloalkylierung von Malonsäuredialkylester, bei dem ein 2- bis 5facher, am günstigsten 2,2- bis 4facher, molarer Natrium- oder Kaliumcarbonatüberschuß eingesetzt wird, wird von Katsuro et al. in der japanischen Schrift JP 06 234 705 beschrieben.

Ein derart großer Carbonatüberschuß bedingt eine hohe Salzfracht, die einer technischen Realisierung des Verfahrens unter wirtschaftlichen und ökologischen Aspekten entgegensteht.

Ferner wird der Reaktion Wasser zugesetzt und entstehendes Reaktionswasser nicht entfernt, was dazu führt, daß das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen zur partiellen Verseifung des eingesetzten Malonesters führt, so daß die Ausbeute an Zielprodukt gemindert wird.

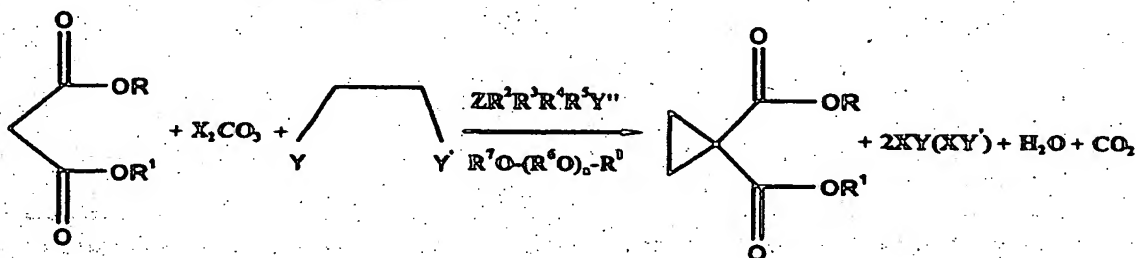
Experimentelle Ergebnisse zeigen zudem, daß das Vorlegen von quartärem Alkylammoniumhalogenid als Phasentransferkatalysator bei Raumtemperatur, wie es in dem oben genannten Verfahren praktiziert wird, zu einer teilweisen Desaktivierung des Phasentransferkatalysators führt, so daß eine große Menge des kostenintensiven Phasentransferkatalysators benötigt wird. So setzen Katsuro et al., bezogen auf den Malonsäurediester, 30 Mol% des Phasentransferkatalysators Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) ein.

Die Aufarbeitung und Gewinnung des Zielproduktes erfolgt ferner über den wirtschaftlich wenig attraktiven Weg einer Phasentrennung mit anschließender Extraktion der wäßrigen Phase. Eine derartige Aufarbeitung bedingt einen mit 1,2-Dichlorethan kontaminierten Abwasserstrom, dessen Entsorgung nicht unproblematisch ist.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, daß die geschilderten Nachteile nicht aufweist.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Synthese von Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediestern der Zusatz von einem Gemisch aus Phasentransferkatalysator, insbesondere quartärem Ammoniumhalogenid, und Polyalkylenglykol bzw. dessen ein- oder zweifach endgruppenverschlossenen, insbesondere endgruppenveretherten, Derivaten zu deutlich verbesserten Raum-Zeit-Ausbeuten führt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediestern nach der schematischen Reaktionsgleichung



wobei man

a) Malonsäurediester, 1,2-Dihalogenethan und Alkalicarbonat in Gegenwart von verfügbarem oder in situ erzeugtem Phasentransferkatalysator und Polyalkylenglykol oder dessen ein- oder zweifach endgruppenverschlossenen, insbesondere endgruppenveretherten, Derivaten reagieren läßt, wobei man das Molverhältnis von Malonsäurediester : 1,2-Dihalogenethan : Alkalicarbonat gleich 1 : (1 bis 7) (1 bis 1,4), vorzugsweise 1 : (2,5 bis 3,8) : (1,1 bis 1,4), wählt,

b) die Reaktion aufgrund der Mengenverhältnisse im wesentlichen bei einer Reaktionstemperatur von $\geq 70^\circ\text{C}$ durchführt,

c) das Reaktionswasser azeotrop mit dem 1,2-Dihalogenethan abdestilliert,

d) das Reaktionssalz durch eine mechanische Trennoperation abtrennt,

e) das überschüssige 1,2-Dihalogenethan abdestilliert und

f) den Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediester fraktioniert abdestilliert.

R und R¹ stehen unabhängig voneinander für je eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder n-Butyl-Gruppe.

Z steht für Stickstoff oder Phosphor als Zentralatom des Phasentransferkatalysators.

R², R³, R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander für je eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, einen Aryl- oder Alkylaryl-Rest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise den Phenylrest, einen Aralkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise den Benzylrest, oder eingesetztes 1,2-Dihalogenethan. In einer bevorzugten Ausführungsform sind R², R³, R⁴ und R⁵ gleich und stehen je für eine Butylgruppe.

R⁶ steht für einen Ethylen- oder Propylen-Rest, wobei auch gemische Verbindungen mit Ethylen- und Propylen-Resten umfaßt sind.

R⁷ und R⁸ stehen unabhängig voneinander für einen Wasserstoffrest, eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Methyl- oder Ethylgruppe, oder eine unverzweigte oder verzweigte Acylgruppe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen.

n steht für eine mittlere Zahl von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20, und kann auch nicht ganzzahlig sein. n wird dabei vorzugsweise so gewählt, daß das Polyalkylenglykol bzw. Polyalkylenglykol-derivat bei Raumtemperatur flüssig ist.

Y und Y' stehen unabhängig voneinander für Chlor, Brom oder Jod,
Y'' für Chlorid, Bromid, Jodid oder Hydrogensulfat und
X für Na oder K.

Als Malonsäurediester wird vorzugsweise der Malonsäuredimethylester (Dimethylmalonat, DMM) oder der Malonsäurediethylester (Diethylmalonat, DEM) eingesetzt. Es können aber auch gemischte Ester wie Maleinsäuremethylethylester oder Mischungen der Ester eingesetzt werden.

Das 1,2-Dihalogenethan ist vorzugsweise das 1,2-Dichlorethan (EDC). Es sind aber auch gemischte 1,2-Dihalogenethane mit verschiedenen Halogenatomen einsetzbar.

Als Alkalicarbonate werden Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat verwendet, wobei auch Mischungen der beiden Carbonate möglich sind. Bevorzugt wird Kaliumcarbonat eingesetzt. Das Kaliumcarbonat hat vorzugsweise einen Feinkornanteil von $85\% < 0,1 \text{ mm}$ und $70\% < 0,05 \text{ mm}$.

Als Phasentransferkatalysatoren können tetrasubstituierte Ammonium- oder Phosphonium-Verbindungen (quartäre Salze) eingesetzt werden. Die Reste am Stickstoff- oder Phosphoratom können prinzipiell verschieden sein, sind vorzugsweise jedoch gleich. Das Anion ist bevorzugt ein Halogenion wie Chlorid, Bromid oder Iodid. Als bevorzugte Beispiele seien Tetraalkylammoniumsalze, insbesondere das Tetrabutylammoniumhalogenid (-bromid; TBAB), Benzyltrimethylammoniumsalze oder Tetrabutylphosphoniumsalze genannt.

Der Phasentransferkatalysator kann aber auch in situ aus z. B. Trialkylamin und 1,2-Dihalogenethan generiert werden.

Als Polyalkylenglykol wird bevorzugt Polyethylenglykol eingesetzt. Entsprechendes gilt für die ein- oder zweifach endgruppenverschlossenen, insbesondere endgruppenveretherten, Derivate, wobei als Endgruppen Methyl- oder Ethylgruppen bevorzugt werden.

Das Zusammengeben der Ausgangsverbindungen ist nicht sehr kritisch. Man kann alle Reaktanten vorlegen und dann die Mischung auf Siedetemperatur erhitzen. Es hat sich jedoch insgesamt als vorteilhaft herausgestellt, einige Komponenten erst in der Siedehitze zuzugeben. So werden bei bevorzugten Verfahrensvarianten der Phasentransferkatalysator und/oder der Malonsäurediester in der Siedehitze dosiert.

Die Abtrennung des Salzes kann durch übliche mechanische Trennverfahren wie Dekantieren, Zentrifugieren oder Filtrieren erfolgen. Die Filtration wird zumindest im Labormaßstab bevorzugt.

Die oben genannte Verfahrensweise zur Synthese der Cyclopropanverbindungen erlaubt eine überraschende Möglichkeit der Reduzierung des Alkalicarbonat-Überschusses, bezogen auf den eingesetzten Malonsäurediester, auf lediglich 0 bis 40%, anstatt eines Alkalicarbonatüberschusses von 100 bis 400%, wie Katsuro et al. berichten.

Völlig überraschend ist darüber hinaus, daß bereits 1 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15% Polyalkylenglykol bzw. dessen ein- oder zweifach endgruppenverschlossenen, insbesondere endgruppenveretherten, Derivate, bezogen auf den Malonsäurediester, ausreichen, um den Katalysatoranteil auf $< 0,5 \text{ Mol-\%}$ reduzieren zu können. Die Polyalkylenglykole bzw. deren Derivate sind vorzugsweise bei Raumtemperatur flüssig und haben vorzugsweise mittlere Molmassen von 100 bis 800 g/mol. Darüberhinaus sind aber auch bei Raumtemperatur für sich viskose oder feste Polyalkylenglykole bzw. deren Derivate einsetzbar.

Die 1,2-Dihalogenethan-Einsatzmenge kann auf fast $1/3$, z. B. von 8,375 Mol auf 3,16 Mol, bezogen auf 1 Mol Malonester, gesenkt werden, ohne daß ein problematischer Anstieg der Viskosität des Reaktionsgemisches auftritt. Minimal muß, bezogen auf Malonsäurediester, 1 Mol 1,2-Dihalogenethan eingesetzt werden.

Trotz der beträchtlichen Reduzierung des Überschusses des Alkalicarbonats und erheblichen Verminderung der Menge an Phasentransferkatalysator wird eine Verkürzung der Reaktionszeit gegenüber den literaturbekannten Verfahren realisiert, ohne daß Ausbeuteeinbußen festzustellen sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet mit Ausnahme des gewünschten Zielproduktes vorzugsweise unter Rückführung der anfallenden Stoffströme.

Besondere Vorteile des Verfahrens sind:

- a) Der Zusatz des bevorzugt verwendeten quartären Alkylammoniumhalogenids kann auch durch den Einsatz eines Trialkylamins (z. B. Triethylamin) ersetzt werden, d. h. daß man den Phasentransferkatalysator in situ erzeugt.
- b) Das Zielprodukt kann mittels Filtration direkt vom Reaktionssalz abgetrennt und nach destillativer 1,2-Dihalogenethan-Entfernung mittels Destillation direkt erhalten werden.
- c) Der katalysatorhaltige Destillationsrückstand der Produktdestillation besitzt weiterhin katalytische Aktivität und kann für nachfolgende Reaktionen erneut eingesetzt werden.

Die Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediester sind u. a. zur Herstellung von Pharmaka und Agrochemikalien vielseitig einsetzbare Zwischenprodukte.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1 (nach JP 06 234 705, Katsuro et al.)

In ein Reaktionsgefäß werden 105,7 g Malonsäuredimethylester (0,8 mol), 663,0 g 1,2-Dichlorethan (6,7 mol), 279,9 g Kaliumcarbonat (2 mol) und 77,4 g Tetrabutylammoniumbromid (0,24 mol) gegeben und bei 82°C 7 Stunden lang unter Rückfluß gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur gekühlt, in 600 ml Wasser aufgenommen, eine Phasentrennung durchgeführt und die Wasserphase zweimal mit je 100 ml 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden destilliert und das Destillat bei 95°C und 2600 Pa erneut destillativ aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt 97,3%.

Vergleichsbeispiel 2

Cyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester ohne Polyethylenglykol/derivat-Zusatz

- 5 450,3 g 1,2-Dichlorethan (4,55 mol) und 168 g Kaliumcarbonat (1,2 mol) werden vorgelegt und das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluß des 1,2-Dichlorethans erhitzt. Danach werden 99,1 g Malonsäuredimethylester (0,75 mol) und 1,25 g Tetrabutylammoniumbromid (3,88 mmol) in der Siedehitze hinzugefügt. Entstehendes Reaktionswasser wird durch azeotrope Destillation mit 1,2-Dichlorethan während der Reaktion entfernt. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch gekühlt und durch Filtration von dem Reaktionssalz abgetrennt. Durch fraktionierende Destillation wird 1,2-Dichlorethan bei reduziertem Druck und Cyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester bei bis zu 10 mbar (= 100 Pa) erhalten.
- 10 Die Ausbeute beträgt 79,7%.

Vergleichsbeispiel 3

- 15 Herstellung von Cyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester unter Verwendung eines sehr guten Rührorgans ohne Polyethylenglykol/derivat-Zusatz

- Die Synthese erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 2, wobei das Reaktionsgemisch mit einem fein dispergierenden Rührer (Ultra Turrax) 6 Stunden gerührt wird.
- 20 Die Ausbeute beträgt 90,8%.

Beispiel 1

- 25 Cyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester

- 450,3 g 1,2-Dichlorethan (4,55 mol), 15,5 g Polyethylenglykoldimethylether (mittlere Molmasse 250 g/mol) und 168,0 g Kaliumcarbonat (1,2 mol) werden vorgelegt und das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluß des 1,2-Dichlorethans erhitzt. Danach werden 118,9 g Malonsäuredimethylester (0,9 mol) und 1,25 g Tetrabutylammoniumbromid (3,88 mmol) in der Siedehitze hinzugefügt. Es wird 6 Stunden mit einem fein dispergierenden Rührer (Ultra Turrax) gerührt. Entstehendes Reaktionswasser wird durch azeotrope Destillation mit 1,2-Dichlorethan während der Reaktion entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 2.
- 30 Die Ausbeute beträgt 96,3%.

- 35 Beispiel 2

Cyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester

- 296,9 g 1,2-Dichlorethan (3 mol), 15 g Polyethylenglykoldimethylether (mittlere Molmasse 500 g/mol) und 177,1 g Kaliumcarbonat (1,265 mol) werden vorgelegt und das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluß des 1,2-Dichlorethans erhitzt. Danach werden 125,5 g Malonsäuredimethylester (0,95 mol) und 1,25 g Tetrabutylammoniumbromid (3,88 mmol) in der Siedehitze hinzugefügt. Es wird 6 Stunden mit einem Flügel-Rührer gerührt. Entstehendes Reaktionswasser wird durch azeotrope Destillation mit 1,2-Dichlorethan während der Reaktion entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 2.
- 40 Die Ausbeute beträgt 95%.

Beispiel 3

- 50 Cyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester

- 296,9 g 1,2-Dichlorethan (3 mol), 5 g Polyethylenglykolmonomethylether (mittlere Molmasse 550 g/mol) und 177,1 g Kaliumcarbonat (1,265 mol) werden vorgelegt und das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluß des 1,2-Dichlorethans erhitzt. Danach werden 125,5 g Malonsäuredimethylester (0,95 mol) und 1,25 g Tetrabutylammoniumbromid (3,88 mmol) in der Siedehitze hinzugefügt. Es wird 6,5 Stunden mit einem Flügel-Rührer gerührt. Entstehendes Reaktionswasser wird durch azeotrope Destillation mit 1,2-Dichlorethan während der Reaktion entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 2.
- 55 Die Ausbeute beträgt 95%.

Beispiel 4

- 60 Cyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester

- 319,6 g 1,2-Dichlorethan (3,23 mol), 5 g Polyethylenglykol (mittlere Molmasse 600 g/mol) und 168,0 g Kaliumcarbonat (1,2 mol) werden vorgelegt und das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluß des 1,2-Dichlorethans erhitzt. Danach werden 132,1 g Malonsäuredimethylester (1 mol) und 1,25 g Tetrabutylammoniumbromid (3,88 mmol) in der Siedehitze hinzugefügt. Es wird 6 Stunden mit einem Flügel-Rührer gerührt. Entstehendes Reaktionswasser wird durch azeotrope Destillation mit 1,2-Dichlorethan während der Reaktion entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 2.
- 65

Die Ausbeute beträgt 87%.

Beispiel 5

Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediethylester

296,9 g 1,2-Dichlorethan (3 mol), 5 g Polyethylenglykolmonomethylether (mittlere Molmasse 550 g/mol) und 177,1 g Kaliumcarbonat (1,265 mol) werden vorgelegt und das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluß des 1,2-Dichlorethans erhitzt. Danach werden 152,2 g Malonsäurediethylester (0,95 mol) und 1,25 g Tetrabutylammoniumbromid (3,88 mmol) in der Siedehitze hinzugefügt. Es wird 8 Stunden mit einem Flügel-Rührer gerührt. Entstehendes Reaktionswasser wird durch azeotrope Destillation mit 1,2-Dichlorethan während der Reaktion entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 2.

Die Ausbeute beträgt 85%.

In der nachfolgenden Tabelle sind die stöchiometrischen Relationen der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 und der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 5 dargestellt.

	Vergl. 1	Vergl. 2	Vergl. 3	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4	Beisp. 5
Stoff	molare Menge							
DMM	1	1	1	1	1	1	1	-
DEM	-	-	-	-	-	-	-	1
K ₂ CO ₃	2,5	1,6	1,6	1,33	1,33	1,33	1,20	1,33
EDC	8,38	6,07	6,07	5,06	3,16	3,16	3,23	3,16
TBAB	0,3	0,0052	0,0052	0,0043	0,0041	0,0041	0,0039	0,0041
	Menge [g]							
PEG/DME 250	-	-	-	15,5	-	-	-	-
PEG/DME 500	-	-	-	-	15	-	-	-
PEG-M 500	-	-	-	-	-	5	-	5
PEG 600	-	-	-	-	-	-	5	-
Reaktionszeit [h]	7	5	6	6	6	6,5	6	8
Ausbeute [%]	97,3	79,7	90,8	96,3	95	95	87	85

Abkürzungen der Tabelle:

DMM = Dimethylmalonat, molare Masse 132,12 g/mol

DEM = Diethylmalonat, molare Masse 160,17 g/mol

K₂CO₃ = Kaliumcarbonat (Pottasche), molare Masse 139,97 g/mol

EDC = 1,2-Dichlorethan, molare Masse 98,96 g/mol

TBAB = Tetrabutylammoniumbromid, molare Masse 322,37 g/mol

PEG-DME 250 = Polyethylenglykoldimethylether, mittlere molare Masse 250 g/mol

PEG-DME 500 = Polyethylenglykoldimethylether, mittlere molare Masse 500 g/mol

PEG-M 550 = Polyethylenglykolmonomethylether, mittl. mol. Masse 550 g/mol

PEG 600 = Polyethylenglykol, mittlere molare Masse 600 g/mol

Bei azeotroper Reaktionswasserentfernung, ohne Polyethylenglykolderivate-Zusatz, ist ein Alkalicarbonat-(Kaliumcarbonat)-Überschuß von 60% einzusetzen, um mit 0,52 Mol-% Alkylammoniumhalogenid (Tetrabutylammoniumbromid) innerhalb von 5 Stunden eine Ausbeute von 79,7% zu erzielen.

Durch den Einsatz eines gut rührenden und dispergierenden Rührorgans (hier Ultra-Turrax-Rührer) wird unter sonst nahezu gleichen Bedingungen wie bei Vergleichsbeispiel 3 die Ausbeute auf 90,8% gesteigert.

Das Beispiel 1 zeigt, daß der Zusatz von Polyethylenglykoldimethylether (13,0 Gew.-% bezogen auf Malonsäurediester) bei 33% Kaliumcarbonat-Überschuß innerhalb von 6 Stunden eine Ausbeute von > 96% ergibt.

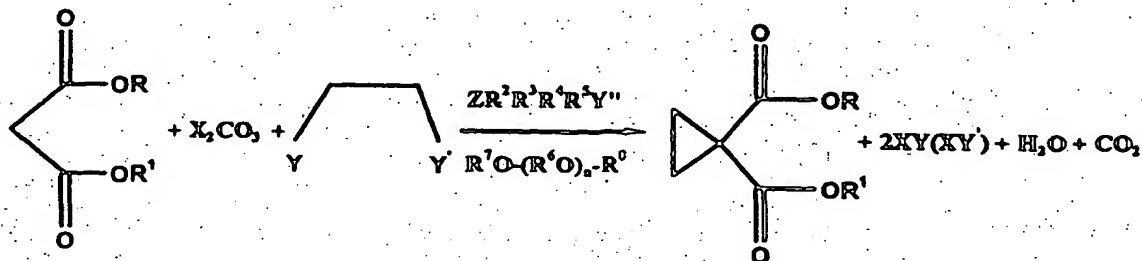
Beispiel 3 zeigt, daß der Zusatz von Polyethylenglykolmonomethylether (4 Gew.-% bezogen auf Malonsäurediester)

bei 33% Kaliumcarbonat-Überschuß innerhalb von 6,5 Stunden zu einer Ausbeute von 95% führt.

Der Zusatz von Polyethylenglykol (3,8 Gew.-% bezogen auf Malonsäurediester) in Beispiel 4 ergibt bei 20% Kaliumcarbonat-Überschuß unter sonst nahezu gleichen Reaktionsbedingungen wie bei Beispiel 3 innerhalb von 6 Stunden eine Ausbeute von 87%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediestern aus Malonsäuredialkylestem, 1,2-Dihalogenenethan und Alkalicarbonat, **dadurch gekennzeichnet**, daß man nach der schematischen Reaktionsgleichung



wobei R und R¹ unabhängig voneinander je eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

Z Stickstoff oder Phosphor

und R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander je eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl-, Alkylaryl- oder Aralkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eingesetztes 1,2-Dihalogenenethan bedeuten,

n für eine Zahl von 1 bis 30, die auch nicht ganzzahlig sein kann, steht,

R⁶ für einen Ethylen- oder Propylenrest steht, wobei auch gemischte Verbindungen mit Ethylen- und Propylen-Resten umfaßt sind und

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander einen Wasserstoffrest oder eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder unabhängig voneinander einen Acylrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen,

Y und Y' unabhängig voneinander Chlor, Brom oder Jod,

Y'' Chlorid, Bromid, Jodid oder Hydrogensulfat und

X Na oder K bedeuten,

a) Malonsäurediester, 1,2-Dihalogenenethan und Alkalicarbonat in Gegenwart von verfügbarem oder in situ erzeugtem Phasentransferkatalysator und Polyalkylenglykol oder dessen ein- oder zweifach endgruppenverschlossenen Derivaten reagieren läßt, wobei man das Molverhältnis von Malonsäurediester : 1,2-Dihalogenenethan : Alkalicarbonat gleich 1 : (1 bis 7) : (1 bis 1,4) wählt,

b) die Reaktion im wesentlichen bei einer Reaktionstemperatur von $\geq 70^\circ\text{C}$ durchführt,

c) das Reaktionswasser azeotrop mit dem 1,2-Dihalogenenethan abdestilliert,

d) das Reaktionssalz durch eine mechanische Trennoperation abtrennt,

e) das überschüssige 1,2-Dihalogenenethan abdestilliert und

f) den Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediester fraktioniert abdestilliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Molverhältnis von Malonsäurediester : 1,2-Dihalogenenethan : Alkalicarbonat gleich 1 : (2,5 bis 3,8) : (1,1 bis 1,4) wählt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß man Malonsäuredimethylester oder Malonsäurediethylester oder deren Mischungen einsetzt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das 1,2-Dihalogenenethan das 1,2-Dichlorethan ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkalicarbonat Kaliumcarbonat verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumcarbonat einen Feinkornanteil von $85\% < 0,1 \text{ mm}$ und $70\% < 0,05 \text{ mm}$ enthält.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Phasentransferkatalysator ein quartäres Alkylammoniumhalogenid ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Phasentransferkatalysator das Tetrabutylammoniumbromid ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykole oder deren ein- oder zweifach endgruppenverschlossene Derivate verwendet werden.

10. Verfahren nach der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Polyalkylenglykole oder deren ein- oder zweifach endgruppenverschlossene Derivate 1 bis 20%, bezogen auf eingesetzten Malonsäurediester, beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkylenglykole Polyethylenglykole sind und es sich bei den Endgruppen um Ethergruppen handelt.

12. Verfahren nach der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man alle Reaktanten vorlegt und die Mischung auf Siedetemperatur erhitzt.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den Phasentransfer-

katalysator in der Siedehitze dosiert.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den Malonsäurediester in der Siedehitze dosiert.

15. Verfahren nach der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den Phasentransferkatalysator in situ erzeugt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65